

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03261104 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 11 . 91**

(51) Int. Cl

H01F 1/053
C21D 8/12
C22C 38/00

(21) Application number: **02059753**

(22) Date of filing: **09 . 03 . 90**

(71) Applicant: **FUJI ELELCTROCHEM CO LTD**

(72) Inventor: **KIYOMIYA TERUO**
YUKIMURA HARUHIRO
MATSUI KAZUO

(54) **MANUFACTURE OF ANISOTROPIC RARE EARTH
PERMANENT MAGNET**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain permanent magnets showing high coercive force and high energy product even in a compositional region with a small content of rare earth element by increasing the density of a specific liquid quenched alloy and by making it anisotropic through plastic deformation.

CONSTITUTION: Used is a liquid quenched alloy expressed by Formula

$R_x (Fe_{1-w} Co_w)_{100-x-y-z-u-v} B_y Ti_z T_u M_v$ where $6 \leq x \leq 16$, $0 \leq w \leq 1$, $2 \leq y \leq 25$, $0 < z$, $0 < u$, $0 < u+z \leq 12$, $0 < v \leq 5$. In the Formula R is at least a kind of rare earth element involving yttrium, T is Nb and/or Mo, and M is at least a kind of Mg, Ag, Ga, Sb, Te, Ge, and In. The liquid quenched alloy of this composition is made anisotropic by plastic deformation after increase in density. This process improves coercive force and increases the maximum energy product even in a region with a small content of rare earth element.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

B 2-25

Ti z > 0

R_x → 6-16
6-16 6-16

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-261104

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月21日

H 01 F 1/053
C 21 D 8/12
C 22 C 38/00

3 0 3 Z
D 7047-4K
7047-4K
6781-5E

H 01 F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑮ 発明の名称 異方性希土類永久磁石の製造方法

⑯ 特 願 平2-59753

⑰ 出 願 平2(1990)3月9日

⑱ 発 明 者	清 宮	照 夫	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑱ 発 明 者	幸 村	治 洋	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑱ 発 明 者	松 井	一 雄	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑲ 出 願 人	富士電気化学株式会社			東京都港区新橋5丁目36番11号
⑳ 代 理 人	弁理士 茂 見 穰			

明 細 書

1. 発明の名称

異方性希土類永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. $R, Fe, \dots, B, Ti, T, M,$

(但し、Rはイットリウムを含む希土類元素の少なくとも1種、TはNb, Moの少なくとも1種、MはMg, Al, Ga, Sb, Te, Ge, Inの少なくとも1種)なる一

般式で表され、 $6 \leq x \leq 16$, $2 \leq y \leq 25$, $0 < z$, $0 < u$, $0 < u + z \leq 12$, $0 < v \leq 5$ からなる液体急冷合金を、高密度化した後、塑性変形により異方化することを特徴とする異方性希土類永久磁石の製造方法。

2. Fe の一部を Co で置換し、 $R, (Fe, \dots, Co), \dots, B, Ti, T, M,$ なる一般式で表され、 $0 < w < 1$ である請求項1記載の製造方法。

3. Fe の全部を Co で置換し、 $R, Co, \dots, B, Ti, T, M,$ なる一般式で

表される請求項1記載の製造方法。

4. 高密度化を $400 \sim 1000^\circ C$ で加圧することにより行い、理論密度の70%以上にする請求項1、2又は3記載の製造方法。

5. 塑性加工による異方化を $600 \sim 1000^\circ C$ で、歪速度 $10^{-3} \sim 1/sec$ 、加工率30%以上で温間塑性加工することにより行う請求項1、2又は3記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は希土類-鉄(コバルト)-ホウ素系($R-Fe(Co)-B$ 系)の永久磁石合金に関する。更に詳しく述べると、Tiの他にNb, Mo及びAl等をも含む $R-Fe(Co)-B$ 系組成の急冷凝固合金を高密度化し、塑性変形して異方化する希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

$R-Fe(Co)-B$ 系永久磁石の製法として、熔融状態から急冷固化することにより微細

構造にする急冷法がある。急冷法は、溶解—高速急冷—粗粉碎—冷間プレス（温間プレス）—磁石という工程で行われ、焼結法や鑄造法など他の方法に比べて工程が簡素化される利点がある。

この系の急冷磁石合金については、磁石特性を改善するため様々な研究が進められており、例えばTiを含有させ熱処理すると希土類含有量の少ない組成でも高保磁力が生じることが分かっている。また特開昭63-190138にはTiを適量添加すると保磁力の温度特性を向上させることが記載されている。

【発明が解決しようとする課題】

急冷法により得られる永久磁石も、基本的には $R_xFe_{1-x}B$ 化合物を主相とする、 $0.01 \sim 1 \mu m$ 程度の $R_xFe_{1-x}B$ 微細粒子を非晶質相が取り囲んだ極めて微細な組織により、磁壁のピン止めが保磁力を決定するピンニング型磁石になっている。

保磁力発生機構が焼結磁石や鑄造磁石と異な

るにもかかわらず、実用化されている急冷磁石の希土類元素Rは13%であり主相のそれよりも若干多くなっている。Rが12%未満になると保磁力は急激に劣化する。特開昭59-64739には、Rが10%になると保磁力が6kOe以下になることが示されている。（なお本明細書で「%」は全て「原子%」を意味している。）

$R-Fe(Co)-B$ 系永久磁石では、前述のようにTiの添加によって保磁力は向上するが、Ti含有量の増大に伴い残留磁束密度が低下し角型性も低下していく欠点がある。

本発明の目的は、希土類元素の含有量が少ない（12%未満）組成領域であっても、高保磁力、高エネルギー積を示す永久磁石を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明は、 $R_x(Fe_{1-u}Co_v)_{1-u-v}B_yTi_zT_wM_v$ なる一般式で表され、 $6 \leq x \leq 16$ 、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $2 \leq y \leq 25$ 、 0

$< z$ 、 $0 < u$ 、 $0 < u + z \leq 12$ 、 $0 < v \leq 5$ からなる液体急冷合金を使用する。ここでRはイットリウムを包含する希土類元素の少なくとも1種、TはNb及び/又はMo、MはMg、Al、Ga、Sb、Te、Ge、Inの少なくとも1種である。上記組成の液体急冷合金を高密度化した後、塑性変形により異方化する。このように本発明の特徴は、Nb及び/又はMoとTiとを適量複合添加する点、それにAl、Ga等を適量添加した組成の材料を液体急冷する点、及び液体急冷した合金について高密度化した後、塑性変形により異方化する点である。

液体急冷法には種々の方法があり、その特徴を利用した任意の手法を採用しうる。ガン法、ピストン・アンビル法、トーションカタブルト法は冷却速度を大きくできる。遠心法、単ロール法、双ロール法は薄帯を連続的に大量に作製でき、工業生産に適している。これらは電気炉あるいは高周波炉により合金を溶解し、その溶融合金をガス圧によりルツボ先端のノズルから

噴出させ、回転する冷却用回転体の表面上で接触凝固させるものである。量産性の面から、本発明の場合には単ロール法、即ち1個の回転するロールの周面上に溶融合金を噴出する方法が最も適当である。その他、スプレー法、キャビテーション法、回転液中噴出法による粉末作製、水流中紡糸法、回転液中紡糸法、ガラス被覆紡糸法による細線作製なども適用可能である。

このようにして得た液体急冷合金を400～1000℃、より好ましくは600～850℃でHIP（熱間静水圧プレス）またはホットプレスにより理論密度の70%以上、より好ましくは90%以上に高密度化する。高密度化の際の急冷合金は、成形体、薄帯、容器に詰めた粉体など、いかなる形態でもよい。

その後、600～1000℃、圧速度10⁻⁴～1/sec、加工率30%以上、より好ましくは50%以上で温間塑性加工を施す。これにより加工方向に磁化容易軸が整列した異方性永久磁石が得られる。温間塑性加工法は、ホットプレ

ス法、圧延法など任意の方法を用いてよい。なお歪速度と加工率は、高密度化後の試料厚さを h_0 、塑性変形後の試料厚さを h_1 、塑性変形に要した時間を t としたとき、それぞれ次のように表すものとする。

$$(\text{歪速度}) = \left(\frac{h_0 - h_1}{h_0} \right) / t \quad (\text{sec}^{-1})$$

$$(\text{加工率}) = \left(\frac{h_0 - h_1}{h_0} \right) \times 100 \quad (\%)$$

本発明における各成分の限定理由は次の通りである。なお以下に示す磁気特性の数値は、いずれも等方性粉体での値である。Rの量 x は6%未満では保磁力 iH_c が5kOe未満になり、16%を超えると最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が5MGOeになり、いずれも実用上好ましくない。Bの量 y は2%未満では iH_c が5kOe未満と小さく、25%を超えると $(BH)_{max}$ が低下する。Tiの量 z とTの量 u は、 iH_c 増加のために両者ともに0.1%以上であることが好ましく、共に0.3%以上で効果は顕著

変形は600~1000℃で行う。600℃未満では本明細書に示した組成範囲では塑性変形が不可能であり、1000℃を超えると結晶粒成長による iH_c の低下が避けられない。歪速度は1/secを超えると一般的な塑性変形が妨げられ、 10^{-2} /secより遅い場合には粒成長による iH_c の低下が避けられない。加工率は大きい程、異方化の割合が大きくなるが、8kG以上の残留磁束密度 B_r を得るためには少なくとも30%以上の加工率が必要となる。また加工率が50%以上であると10kG以上の B_r が得られ、より好ましい。

【作用】

溶融合金を急冷凝固すると、合金組成や急冷条件により異なるが、急冷後の組織は一般に非晶質あるいは微結晶又はその混合組織となる。これを高密度化処理することにより、その微結晶又は非晶質と微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01~1 μ m程度の微細粒子を非晶質相が取り囲んだ永久磁

となる。しかし $u+z$ が12%を超えると $(BH)_{max}$ 、 iH_c 共に低下する。MとしてMg、Al、Ga、Sb、Te、Ge、Inの少なくとも1種を添加するのは、これら全ての元素が結晶粒成長を抑制し、保磁力の減少を抑制するからである。Mの量 v は塑性変形可能温度を低下させるために、0.1%以上であることが好ましく、5%を超えると $(BH)_{max}$ 、 iH_c 共に低下する。

またFeをCoで置換することでキュリー温度が改良され温度特性が向上する。その置換量 w はその全域にわたって高保磁力が得られる。 $w=1$ 、即ちFeを全てCoで置換しても8kOe以上の保磁力を有する磁石が得られる。

好ましい処理条件における数値は次の理由による。高密度化の温度が400℃未満では理論密度の70%に満たず、1000℃を超えると結晶粒成長による iH_c の低下が避けられない。特に600~850℃の温度範囲にすると理論密度の90%以上となり、より好ましい。塑性

石にとって非常に好ましい組織が得られる。

急冷法で得られるR-Fe-(Co)-B系材料について種々の添加元素の影響を検討すると、特にTiを添加した場合、R含有量が少ない組成(12%未満)でも高保磁力を示し、実用に適した高性能磁石を製作できる。またR含有量が12%以上の場合でもTiの添加により保磁力が改善される。そして、Tiと共にNb及び/又はMoを複合添加すると、Ti単独添加の場合よりも保磁力が更に向上する。

しかしTiの添加は、保磁力の向上に寄与するもののヒステリシスループの角型性が悪いいため最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が低い。これを歪割塑性加工して異方化することにより解決する。しかし、あまり高い温度で塑性加工すると保磁力が低下してしまう。低希土類量のR-Fe-B-Tiの4元系急冷磁石は約1000℃以上でないと塑性変形は困難であるので、主相の粗大化によって保磁力も減減する。この系に対してMg、Al、Ga、Sb、Te、Ge、

10を適量添加すると、塑性変形が可能な温度が低下し、結晶粒成長が抑えられる。そのため保磁力の減少が抑制される。特にAl、Gaはその効果が顕著である。

【実施例】

第1表に示す組成を有する合金をアーク溶解により作製した。この合金を、液体急冷法を用い、20m/secで回転するロール表面に石英ノズルを通してアルゴンガス圧をかけて射出して高速冷却し、非晶質あるいは微結晶質からなる薄帯を得た。

この薄帯を60メッシュ以下に粉砕しホットプレスを用いて温度700℃、圧力2ton/cm²で成形した。この成形体を側面フリーの状態で再びホットプレスにより加圧し温間塑性変形させた。このとき圧速度は10⁻²/sec、温度は700℃であった。塑性加工後の磁石特性を組成と共に第1表に示す。

第1表からR-Fo(Co)-B-Ti-M系に対して、Nb及び/又はMoとTiとを複

合添加することにより、Ti単独添加の場合よりも保磁力が向上し、最大エネルギー積も大きくなることが分かる。

第1表

No	組 成	Br	iHc	(BH) _{max}
		kG	kOe	MGOe
1	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₂	12.5	14.5	36.1
* 2	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Al ₂	12.3	12.8	34.8
3	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Co ₂ Nb ₂	12.5	14.9	35.5
* 4	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Co ₂	12.4	13.3	33.6
5	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Ga ₂ Mo ₂	12.8	16.3	36.3
* 6	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Ga ₂	12.6	14.9	35.0
7	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Ge ₂ Mo ₂	13.2	14.4	37.4
* 8	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Ge ₂	13.0	13.1	35.7
9	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Al ₂ Nb ₂	12.7	15.6	36.2
* 10	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Al ₂	12.4	14.0	34.8
11	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Sb ₂ Nb ₂ Mo ₂	12.1	11.9	32.8
* 12	Nd ₁₀ Fe ₈₀ Co ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Sb ₂	11.8	10.9	31.2

(*印は比較例)

【発明の効果】

本発明はR-Fo(Co)-B系組成にTiと共にNb、Mo元素を適量複合添加した組成だから、希土類元素Rの含有量が少ない(12%未満の)領域でも、希土類元素の多い場合と遜色ない高い保磁力iHcが得られ、低コスト化を図ることができる。特にTi単独添加に比べて、同じ保磁力を達成するにも添加元素の量を減らすことができるので、残留磁束密度や角型性の劣化を抑制できる。

本発明では、高密度化した後、塑性変形により異方化しているため、最大エネルギー積(BH)_{max}が向上する。また材料組成にM(Al、Ga等)が含まれているため、比較的低温で温間塑性加工ができ、主相の粗大化も生じず、保磁力の減少を防止できる。これらによって実用上すぐれた特性の異方性永久磁石が得られる。

特許出願人 富士電気化学株式会社

代理人 茂 見 雄